

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.08.2004

REC'D 10 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-208182
[ST. 10/C]: [JP2003-208182]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

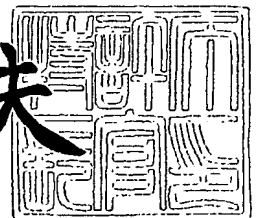
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P156073
【提出日】 平成15年 8月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/59
C09K 11/66
H01J 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 濱松 浩

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 今成 裕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 E u 付活蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i 元素および／または G e 元素を含有し、付活剤として E u を含有してなる蛍光体であって、該蛍光体の E u の L 3 吸収端の X 線吸収端近傍構造スペクトルを測定して得られるスペクトルパターンを 1 階微分して得られるパターンにおいて、E u ²⁺ に由来するピークの振幅 a と E u ³⁺ に由来するピークの振幅 b とから式 (1) により算出される比率 R が 4 0 % 以上であることを特徴とする蛍光体。

$$R (\%) = (a / (a + b)) \times 1 0 0 \quad (1)$$

【請求項 2】

蛍光体が、さらに C a 、 S r および B a からなる群より選ばれる 1 種以上の元素と、M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上の元素とを含有してなる蛍光体である請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 3】

S i 元素および／または G e 元素を含有し、付活剤として E u を含有してなる蛍光体が、式 $m M^1 O \cdot n M^2 O \cdot 2 M^3 O_2$ (式中の M^1 は C a 、 S r 、および B a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 M^2 は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 M^3 は S i および G e からなる群より選ばれる 1 種以上である。m は 0 . 5 以上 3 . 5 以下の範囲であり、n は 0 . 5 以上 2 . 5 以下の範囲である。) で示される化合物に付活剤として E u を含有してなる蛍光体である請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかの蛍光体からなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用の蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」とする。）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子、CRTなどの電子線励起発光素子、3波長型蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子、X線撮像装置などのX線励起発光素子などに用いられている。

【0003】

例えば、真空紫外線によって励起して発光させる蛍光体は、従来から、アルミン酸塩蛍光体でEuを付活剤とする $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ が青色蛍光体として、ケイ酸塩蛍光体でMnを付活剤とする $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ が緑色蛍光体として、ホウ酸塩蛍光体でEuを付活剤とする $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ が赤色蛍光体として実用化されており、PDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられている。

【0004】

実用化されている前記の蛍光体より高い輝度を示す真空紫外線励起発光素子用の青色蛍光体として、本発明者らはケイ酸塩蛍光体である $(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ を既に提案している（特許文献1参照。）。しかし、その輝度は必ずしも十分満足し得るものではなかった。

【0005】

【特許文献1】

特開平2002-332481号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、Si元素および／またはGe元素を含有する高い輝度を示す蛍光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Si元素および／またはGe元素を含有し、付活剤としてEuを含有する蛍光体のうち、従来よりさらに高い輝度を示す蛍光体について鋭意研

究を重ねた結果、蛍光体の Eu の L 3 吸収端の X 線吸収端近傍構造スペクトル (X-ray Absorption Near Edge Structure ; 以下、「XANES」と称することがある。) における Eu の L 3 吸収端のスペクトルパターンを 1 階微分して算出した曲線のうち、Eu²⁺のピークの振幅と Eu³⁺のピークの振幅の比率が輝度と深い関係を有することを見出すとともに、その比率が一定以上である場合に輝度が高くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明は、Si 元素および／または Ge 元素を含有し、付活剤として Eu を含有する蛍光体であって、Eu の L 3 吸収端の X 線吸収端近傍構造スペクトルを測定して得られるスペクトルパターンを 1 階微分して得られるパターンにおいて、Eu²⁺に由来するピークの振幅 a と Eu³⁺に由来するピークの振幅 b とから式 (1) により算出される比率 R が 40 % 以上であることを特徴とする蛍光体を提供する。

$$R (\%) = (a / (a + b)) \times 100 \quad (1)$$

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

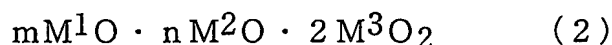
本発明においては、Eu 付活蛍光体の XANES スペクトルを測定し、その Eu の L 3 吸収端のスペクトルパターンを用いる。Eu の L 3 吸収端は、Eu²⁺に由来するピークは 6970 eV 付近に、Eu³⁺に由来するピークは 6980 eV 付近に現れるので、両方のピークを含む範囲のスペクトルパターンを用いる。両方のピークの強度比を算出するにあたって、バックグラウンドの影響を小さくするために、該 Eu 付活蛍光体を測定して得られるスペクトルを 1 階微分して算出して得られる曲線を用いる。ここで、スペクトルパターンにおけるピークを 1 階微分すると、山と谷を有する曲線が得られるので、その最大値 (山の頂点) と最小値 (谷の底) の差をピーク強度とする。そして、Eu²⁺に由来するピークの振幅 a と Eu³⁺に由来するピークの振幅 b から式 (1) によりピーク強度の比率である R を算出する。

$$R(\%) = (a / (a + b)) \times 100 \quad (1)$$

式(1)により算出されるRが40%以上である場合に、発光の輝度が高くなる。式(1)により算出される比率Rは高い方が、特に真空紫外線励起による発光の輝度が高くなる傾向があり、60%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0010】

本発明の蛍光体としては、Si元素および/またはGe元素を含有し、付活剤としてEuを含有する蛍光体であればよく、特に限定されないが、より好ましい蛍光体としては、アルカリ土類元素の中でもCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上の元素と、MgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上の元素と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上の元素とを含有するケイ酸塩および/またはゲルマン酸塩化合物に付活剤としてEuが含有されてなる蛍光体が挙げられる。さらに好ましいものとして、式(2)



(式中のM¹はCa、Sr、およびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、M²はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、M³はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である。mは0.5以上3.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。)で表される化合物に付活剤としてEuが含有されてなる蛍光物質が好ましい。

【0011】

ここで、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

焼成により、Si元素および/またはGe元素を含有する蛍光物質となる金属化合物混合物を焼成した後、得られた蛍光物質を酸により洗浄することにより本発明の蛍光体を製造することができる。すなわち、これらの金属元素を含有する化合物を所定の組成となるように秤量して混合し、焼成した後、酸により洗浄することにより製造することができる。例えば、好ましい蛍光体の一つである式Ca_{0.92}Sr_{0.05}Eu_{0.03}MgSi₂O₆で表さる化合物からなる蛍光体は、CaCO₃、SrCO₃、Eu₂O₃、Mg(OH)₂・5H₂O、SiO₂をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.92: 0.05: 0.03: 1: 2となるよう

秤量して混合した後、焼成し、焼成して得られた蛍光物質粉末を、塩酸により洗浄することにより製造することができる。

【0012】

金属化合物の混合物で焼成により Si 元素および／または Ge 元素を含有する蛍光体を構成しうる混合物に含まれる金属化合物としては、前記蛍光体を構成する金属元素の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で酸化物となる化合物または酸化物を用いることができ、これらの金属化合物は従来技術による化合物を用いることができる。

【0013】

焼成により得られた蛍光物質を、酸で洗浄するにあたり、用いることができる酸としては、酢酸やシュウ酸などの有機酸、さらには塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸を挙げることができ、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、中でも塩酸がさらに好ましい。酸の水素イオン濃度は、通常は 0.01 mol/l 以上 5 mol/l 以下の範囲であり、 0.1 mol/l 以上 2 mol/l 以下の範囲が好ましい。

【0014】

蛍光物質を酸で洗浄する方法としては、例えば、所定の水素イオン濃度の酸に蛍光物質を浸漬させる方法が挙げられる。酸に蛍光物質を浸漬させたときに攪拌してもよく、また、蛍光物質と酸とを湿式ボールミルにより混合してもよい。酸の温度は室温（ 25°C 付近）でもよいが、 30°C ～ 80°C 程度に加熱してもよい。蛍光物質を酸に浸漬させる時間は特に限定されないが、通常は 10 分～10 時間程度である。

【0015】

ここで、蛍光物質を酸に浸漬するときの接触面積を増やすために、酸に浸漬する前に工業的に通常用いられているボールミル、振動ミル、ロールミル、ジェットミルなどの粉碎機を用いて粉碎して比表面積を大きくすることもできる。また、粉末の比表面積を一定範囲とするために、工業的に通常用いられている沈降槽、ハイドロサイクロン、遠心分離機などの湿式分級機：サイクロン、エアセパレータ、ターボクラシファイアー（商品名、日清製粉株式会社製）などの乾式分級機を用いて分級することもできる。

【0016】

酸に浸漬後、固液分離次いで乾燥を行う。固液分離はろ過、吸引ろ過、加圧ろ過、遠心分離、デカンテーションなどの工業的に通常用いられる方法により行うことができる。乾燥は、真空乾燥機、熱風加熱乾燥機、コニカルドライヤー、ロータリーエバポレータなどの工業的に通常用いられる装置により行うことができる。なお、得られた蛍光体を、さらに粉碎および／または分級してもよい。

【0017】

上記の製造方法により得られた蛍光体は、真空紫外線、紫外線、X線、電子線などで励起された時、高い輝度を示す蛍光体となる。本発明の蛍光体は、特に真空紫外線で励起されたときに高い輝度を示すので、真空紫外線励起発光素子用に好適である。

【0018】

Si 元素および／またはGe 元素を含有し、酸で洗浄する前の蛍光物質を酸で洗浄すると、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の存在比率に関わる数値で式(1)により算出される比率Rが上昇して40%以上となり、洗浄前に比較して洗浄後は輝度が上がるので、蛍光物質の粒子表面に存在する Eu^{3+} を含む化合物が酸を用いた洗浄により除去され、本発明の蛍光体となるものと考えられる。

【0019】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

発光輝度の測定は蛍光体を真空槽内に設置し、 6.7 Pa ($5 \times 10^{-2}\text{ torr}$) 以下の真空に保持し、エキシマ146nmランプ(ウシオ電機株式会社製H0012型)を用いて真空紫外線を照射することにより発光させて行った。蛍光体のBET比表面積は島津製作所製フローソープII2300型BET比表面積測定装置を用いて測定した。また、粒度分布の測定はMALVERN製マスターサイザー2000を用いて測定した。

【0020】

実施例1

$\text{Ca}_{0.92}\text{Sr}_{0.05}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表さる化合物からなる蛍光物質を製造するにあたり、炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、純度 99.9%) と炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、99.9%) と塩基性炭酸マグネシウム ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、協和化学工業株式会社製、純度 99% 以上) と二酸化珪素 (SiO_2 、日本アエロジル工業株式会社製、純度 99.9%) と酸化ユーロピウム (Eu_2O_3 、信越越化学工業株式会社製、純度 99.99%) とをモル比で $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Mg}:\text{Si}:\text{Eu}=0.92:0.05:1.0:2.0:0.03$ となるように秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒に用いた湿式ボールミルにより 4 時間混合した。スラリー中の溶媒はエバポレーターで除去し、乾燥して得られた混合粉末をアルミナルツボを用いて、水素と窒素との混合ガス（水素を 2 体積% 含有）の還元雰囲気中において、 1200°C で 2 時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷して、蛍光物質 1 を得た。

【0021】

前記蛍光物質 1 をジェットミル装置を用いて圧搾空気の圧力を 1 kg/cm^2 として粉碎（軽度の粉碎）した。この蛍光物質 1 を水素イオン濃度が 1 mol/l の塩酸に浸漬し、マグネチックスターラーにて 3 時間攪拌した後、吸引ろ過により固液分離を行い、次いで 100°C で減圧乾燥を行い、蛍光体 1 を得た。蛍光体 1 に真空紫外線を照射すると青色に発光した。酸で洗浄する前の蛍光物質 1 の輝度を 100 とすると、水素イオン濃度が 1 mol/l の塩酸を用いて洗浄して得られた蛍光体 1 の発光輝度は 118 であった。また、蛍光体 1 の BET 比表面積は $3.97\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $1.69\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0022】

この蛍光体 1 の XANES スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設ビームライン BL-9A の XAFS 測定装置により測定した。Si (111) の 2 結晶分光器と高次光除去用 Ni コートミラーを用いて X 線エネルギーを $6940\text{ eV} \sim 7040\text{ eV}$ の間で走査し、入射 X 線強度 I_0 は N_2 ガスの 17 cm の電離箱で、透過 X 線強度 I は混合ガス $\text{N}_2/\text{Ar}=85/15$ の 31 cm の電離箱を用いて、積算時間を 1 秒/点として透過法で測定した。分光器の角

度較正はCu箔のK吸収端において8980.3 eVに現れるプレッジピークを12.7185度として行った。蛍光体1のEuのL3吸収端のXANESスペクトルを1階微分して得られるパターンにおいて、6965 eV～6976 eVの範囲に現れる微分ピークの振幅をEu²⁺の微分ピーク振幅aとし、6976 eV～6985 eVの範囲に現れる微分ピークの振幅をEu³⁺の微分ピーク振幅bとして、式(1)により比率R(%)を算出した結果、Eu²⁺のピーク強度比率Rは78%であった。なお、微分ピークの振幅は、微分スペクトルにおいて指定されたエネルギー範囲内の最大値と最小値の差として定義した。

【0023】

比較例1

水素イオン濃度が 10^{-7}mol/l (pH=7)の水を用いて洗浄した以外は、実施例1と同様に実施した。水で洗浄する前の蛍光物質1の発光輝度を100とすると、水で洗浄して得られた蛍光体2の発光輝度は100であった。また、水で洗浄する前の蛍光物質1において、式(1)より算出される比率Rは37%であり、水で洗浄して得られた蛍光体2の比率Rは37%であった。水を用いた洗浄による輝度向上の効果は全く確認されなかった。

【0024】

【発明の効果】

本発明の蛍光体は、従来の蛍光体より高輝度であり、真空紫外線、紫外線、X線、電子線などを励起源として発光する素子用に用いることができ、特に真空紫外線の励起により高い輝度を示すので、真空紫外線励起発光素子用に好適であるので、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

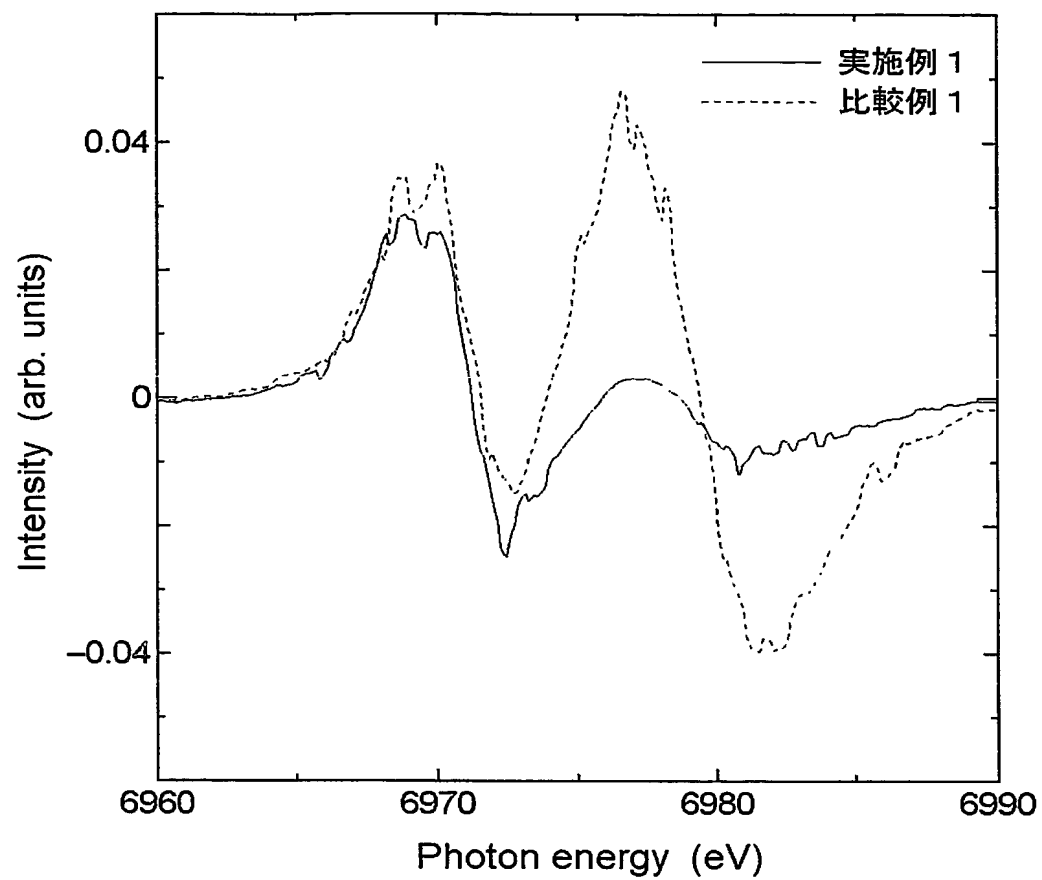
【図1】

実施例1および比較例1において、EuのL3吸収端のX線吸収端近傍構造スペクトルを測定して得られたスペクトルパターンを1階微分して得られたパターンを示す図。横軸はX線のエネルギー(単位: eV)を表し、縦軸は検出されピーク(任意単位)を表す。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

S i 元素および／またはG e 元素を含有する高い輝度を示す蛍光体を提供する。

【解決手段】

S i 元素および／またはG e 元素を含有し、付活剤としてE u を含有してなる蛍光体であって、該蛍光体のE u のL 3 吸収端のX線吸収端近傍構造スペクトルを測定して得られるスペクトルパターンを1階微分して得られるパターンにおいて、E u ²⁺に由来するピークの振幅aとE u ³⁺に由来するピークの振幅bとから式(1)により算出される比率Rが40%以上であることを特徴とする蛍光体。

$$R(\%) = (a / (a + b)) \times 100 \quad (1)$$

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 0 8 1 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.